

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/83368 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 31/08**,
31/10, B01J 20/20, A62D 9/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04615

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. April 2001 (24.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 20 921.1 28. April 2000 (28.04.2000) DE
100 40 485.5 18. August 2000 (18.08.2000) DE
100 65 936.5 22. Dezember 2000 (22.12.2000) DE
101 09 158.3 24. Februar 2001 (24.02.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder und
(72) Erfinder: **VON BLÜCHER, Hasso** [DE/DE]; Parkstrasse
10, 40699 Erkrath (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **DE RUITER, Ernest**
[NL/DE]; Höhenstrasse 57a, 51381 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: **GESTHUYSEN, VON ROHR & EGGERT**;
Huyssenalle 100, 45128 Essen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SPHERICAL ACTIVATED CARBON

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KUGELFÖRMIGER AKTIVKOHLE

(57) Abstract: The invention relates to a special method for producing activated carbon in spherical form starting from organic polymer spherules based on styrene and divinylbenzene, which contain chemical groups that, during their thermal decomposition, lead to the formation of free radicals and thus to cross-linkages, particularly sulfonic acid groups. The invention also relates to different intended uses for the active coal spherules that are produced in such a manner.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle in Kugelform ausgehend von organischen Polymerkügelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, die chemische Gruppen, welche bei ihrer thermischen Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten. Weiterhin werden verschiedene Verwendungszwecke für die auf diese Weise hergestellten Aktivkohlekügelchen genannt.

WO 01/83368 A1

Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Aktivkohle

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle insbesondere in Kugelform ("Kugelnkohle") sowie die auf diese Weise
5 hergestellten Aktivkohleprodukte und ihre Verwendung für verschiedene Anwendungen, insbesondere für Filter oder für Schutzmaterialien wie beispielsweise Schutzanzüge.

Aktivkohle ist aufgrund ihrer recht unspezifischen adsorptiven Eigenschaften
10 das am meisten angewandte Adsorbens. Gesetzliche Auflagen, aber auch das steigende Bewußtsein der Verantwortung für die Umwelt, führen zu einem steigenden Bedarf an Aktivkohle.

Aktivkohle wird im allgemeinen durch Schwelung (Carbonisierung, Pyrolyse)
15 und anschließende Aktivierung kohlenstoffhaltiger Verbindungen erhalten, wobei solche Verbindungen bevorzugt werden, die zu ökonomisch vernünftigen Ausbeuten führen, denn die Gewichtsverluste durch Abspalten flüchtiger Bestandteile beim Schwelen und durch den Abbrand beim Aktivieren sind erheblich. Für weitere Einzelheiten der Aktivkohleherstellung kann beispielsweise
20 verwiesen werden auf H. v. Kienle und E. Bäder, Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, Enke Verlag Stuttgart, 1980.

Aber auch die Beschaffenheit der erzeugten Aktivkohle – fein- oder grobporig, fest oder brüchig – hängt vom Ausgangsmaterial ab. Übliche Ausgangs-
25 materialien sind Kokosnußschalen, Holzabfälle, Torf, Steinkohle, Peche, aber auch besondere Kunststoffe, die unter anderem bei der Herstellung von Aktivkohlegeweben eine gewisse Rolle spielen.

Aktivkohle wird in verschiedenen Formen verwendet: Pulverkohle, Splitterkohle, Kornkohle, Formkohle und seit Ende der siebziger Jahre auch kugelförmige Aktivkohle ("Kugelnkohle"). Kugelförmige Aktivkohle hat gegenüber
30 anderen Formen von Aktivkohle wie Pulver-, Splitter-, Kornkohle und dergleichen eine Reihe von Vorteilen, die sie für bestimmte Applikationen wertvoll oder sogar unverzichtbar macht: Sie ist rieselfähig, enorm abriebfest
35 (staubfrei) und sehr hart. Wegen des hohen Preises beschränkt sich aber ihr

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Einsatz im wesentlichen auf Schutzanzüge und hochwertige Filter für Schadstoffe in Luftströmen.

5 Kugelnkohle ist wegen ihrer speziellen Form, aber auch wegen der extrem hohen Abriebfestigkeit, beispielsweise für besondere Einsatzgebiete, wie z. B. Flächenfilter für Schutzanzüge gegen chemische Gifte und Filter für niedrige Schadstoffkonzentrationen in großen Luftmengen, sehr gefragt. So kann bei der Beladung von retikulierten, großporigen Polyurethanschäumen mit Aktivkohle gemäß der DE 38 13 563 A1 nur eine gut rieselfähige Kohle eingesetzt
10 werden, wenn auch die inneren Schichten des Schaumstoffmaterials optimal belegt werden sollen. Bei der Herstellung von Schutzanzügen gegen chemische Gifte in Anlehnung an die DE 33 04 349 C3 beispielsweise kann ebenfalls nur eine hoch abriebfeste Kohle eingesetzt werden, und nur Kugelnkohle erfüllt diese Anforderung.

15 Kugelnkohle wird heute noch meist durch mehrstufige und sehr aufwendige Verfahren hergestellt. Das bekannteste Verfahren besteht in der Herstellung von Kugelnchen aus Steinkohlenteerpech und geeigneten asphaltartigen Rückständen der Erdölchemie, welche oxidiert – damit sie unschmelzbar werden –, geschwelt und aktiviert werden. Beispielsweise kann die Kugelnkohle auch in
20 einem mehrstufigen Verfahren ausgehend von Bitumen hergestellt werden. Diese mehrstufigen Verfahren sind sehr kostenintensiv, und der damit verbundene hohe Preis dieser Kugelnkohle verhindert viele Anwendungen, bei denen die Kugelnkohle aufgrund ihrer Eigenschaften eigentlich bevorzugt werden müßte.

25 Folglich wurde versucht, hochwertige Kugelnkohle auf anderem Wege herzustellen.

30 Aus dem Stand der Technik bekannt ist die Herstellung von Kugelnkohle durch Schwelung und anschließende Aktivierung von neuen oder gebrauchten Ionenaustauschern, die Sulfonsäuregruppen enthalten, bzw. durch Schwelung von Ionenaustauschervorstufen in Gegenwart von Schwefelsäure und anschließende Aktivierung, wobei die Sulfonsäuregruppen bzw. die Schwefelsäure die Funktion eines Vernetzers haben, wobei die Ausbeuten
35 – unabhängig davon, ob von fertigen Kationenaustauschern oder von unsul-

5 fonierten Ionenaustauschervorstufen ausgegangen wird – etwa 30 bis 50 %
betragen, bezogen auf organisches bzw. polymeres Ausgangsmaterial. Solche
Verfahren sind beispielsweise in der DE 43 28 219 A1 und in der DE
43 04 026 A1 sowie in der DE 196 00 237 A1 einschließlich der deutschen
10 Zusatzanmeldung DE 196 25 069 beschrieben. Nachteilig und problematisch
bei diesen Verfahren sind aber insbesondere die großen Mengen an freige-
setztem Schwefeldioxid – pro kg Endprodukt etwa 1 kg SO₂ – sowie die damit
unter anderem verbundenen Korrosionsprobleme in den Herstellapparaturen.
Bei der Verwendung gebrauchter Ionenaustauscherharze, insbesondere
15 gebrauchter Kationenaustauscherharze, als Ausgangsmaterialien besteht zu-
dem das Problem, daß diese – trotz einer Wäsche mit Säure – mit Kationen,
die sich dann im Endprodukt anreichern, verunreinigt sind, so daß die Her-
stellung größerer Mengen Kugelschmelze in gleichbleibender Qualität folglich
sehr schwierig ist. Bei der Verwendung von Ionenaustauschervorstufen – also
20 Polymerkügelchen ohne Austauschergruppen (Sulfonsäuregruppen) – sind
zudem große Mengen von Schwefelsäure und/oder Oleum für die Vernetzung
während der Schwelung erforderlich.

20 In der WO 98/07655 wird ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohlekü-
gelchen beschrieben, bei dem zunächst eine Mischung, die einen aus der Di-
isocyanatherstellung stammenden Destillationsrückstand, einen kohlen-
stoffhaltigen Verarbeitungshilfsstoff und gegebenenfalls einen oder mehrere
weitere Zusatzstoffe umfaßt, zu rieselförmigen Kügelchen verarbeitet wird
und anschließend die auf diese Weise erhaltenen Kügelchen geschwelt und
25 dann aktiviert werden. Auch bei diesem Verfahren werden bei der Schwelung
stoßweise große Mengen an Zersetzungsprodukten freigesetzt, was mit den
zuvor geschilderten Problemen verbunden ist.

30 Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem besteht in der
Bereitstellung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Aktivkohle insbe-
sondere in Kugelform, welches die zuvor geschilderten, mit den Verfahren des
Standes der Technik verbundenen Nachteile – zumindest teilweise – vermei-
den soll. Dabei soll das Verfahren eine weniger aufwendige, möglichst wenig
kostenintensive Herstellung von Aktivkohle ermöglichen. Insbesondere soll
35 das Verfahren für den Fall, daß von sulfonsäuregruppenthaltigen Ausgangsma-
terialien ausgegangen wird, die Entsorgung von entstehendem SO₂ erleichtern.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle insbesondere in Kugelform bereitzustellen, welches die Möglichkeit bieten soll, neben bereits bekannten Ausgangsmaterialien für die Aktivkohleherstellung auch neue, bislang für die Aktivkohleherstellung noch nicht eingesetzte Ausgangsmaterialien einzusetzen.

Die Anmelderin hat nun überraschenderweise herausgefunden, daß das vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem gelöst werden kann, indem man die bei der Herstellung von Aktivkohle erforderlichen Verfahrensschritte der Schwelung einerseits und der Aktivierung andererseits voneinander trennt und die Schwelung kontinuierlich, aber die Nachschwelung und Aktivierung diskontinuierlich durchführt. Insbesondere basiert die vorliegende Erfindung auf der Trennung der korrosiven Phase (Vorschwelung, verbunden mit SO₂-Ausstoß) von der Hochtemperatur-Phase (Aktivierung). Die Anmelderin hat nämlich überraschenderweise gefunden, daß vorgeschweltes Ausgangsmaterial nicht mehr korrosiv ist, d. h. bei weiterer Temperaturerhöhung keine korrosiven Stoffe mehr entstehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Aktivkohle durch Schwelung und Aktivierung von Polymerkügelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, die funktionelle chemische Gruppen, welche bei ihrer thermischen Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten, wobei die Polymerkügelchen zunächst kontinuierlich vorgeschwelt und anschließend diskontinuierlich nachgeschwelt und aktiviert werden.

Bei der Schwelung – synonym auch als "Carbonisierung" oder "Pyrolyse" bezeichnet und im Fall der vorliegenden Erfindung bestehend aus Vorschwelung und Nachschwelung – erfolgt die Umwandlung des kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterials zu Kohlenstoff, d. h. mit anderen Worten wird das Ausgangsmaterial verkohlt. Bei der Schwelung der zuvor genannten, insbesondere porösen und/oder gelförmigen, organischen Polymerkügelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, die funktionelle chemische Gruppen, welche bei ihrer thermischen Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten, werden – unter Abspaltung flüchtiger Bestandteile wie insbesondere SO₂ – die funktionellen che-

5 mischen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, zerstört, und es bilden sich freie Radikale, die eine starke Vernetzung bewirken – ohne die es ja keinen Pyrolyserückstand (= Kohlenstoff) gäbe. Im allgemeinen wird die Pyrolyse unter inerter Atmosphäre (z. B. Stickstoff) oder allenfalls leicht oxidierender Atmosphäre durchgeführt. Gleichermäßen kann es vorteilhaft sein, während der Schwelung, insbesondere bei höheren Temperaturen (z. B. im Bereich von etwa 500 °C bis 650 °C), zu der Inertatmosphäre eine kleinere Menge an Sauerstoff, insbesondere in Form von Luft (z. B. 1 bis 5 %), zuzugeben, um eine Oxidation des carbonisierten Polymerskeletts zu bewirken und auf diese Weise die Aktivierung zu erleichtern.

15 Erfindungsgemäß kann die kontinuierlich durchgeführte Vorschwelung beispielsweise in einem kontinuierlich arbeitenden Drehrohr mit einem Temperaturgradienten von 100 °C bis 850 °C, vorzugsweise 100 °C bis 650 °C, durchgeführt werden. Die Gesamtverweilzeit sollte dabei etwa 1 Stunde bis etwa 4 Stunden, vorzugsweise etwa 2 Stunden bis etwa 3 Stunden, betragen. Insbesondere sollte das geschwelte Material dabei eine Temperatur von 400 °C bis 800 °C, vorzugsweise 550 °C bis 600 °C, erreichen. Wie zuvor erwähnt, verfährt man dabei vorzugsweise unter inerten Bedingungen (z. B. Stickstoff) oder allenfalls leicht oxidierenden Bedingungen.

25 Anschließend kann das kontinuierlich geschwelte Material in einem vorzugsweise thermisch isolierten Behälter gesammelt und bei Erreichen der Füllmenge dann in ein diskontinuierlich arbeitendes Drehrohr zur weiteren Pyrolyse (Nachschwelung) und anschließenden Aktivierung eingebracht werden.

30 Bei der Schwelung, insbesondere bei der Nachschwelung, kann dem Inertgas (z. B. Stickstoff) eine kleine Menge Sauerstoff bzw. Luft (z. B. etwa 1 bis 5 %) zugegeben werden, insbesondere im Bereich höherer Temperaturen (z. B. im Bereich von etwa 500 °C bis etwa 650 °C). Hierdurch kann die Aktivierung erleichtert werden, wie im folgenden noch näher ausgeführt wird.

35 Der Schwelung – erfindungsgemäß bestehend aus Vorschwelung und Nachschwelung – schließt sich dann die Aktivierung an. Diese erfolgt unter an sich bekannten Bedingungen. Das Grundprinzip der Aktivierung besteht darin, einen Teil des bei der Schwelung generierten Kohlenstoffs selektiv und gezielt

unter geeigneten Bedingungen abzubauen. Hierdurch entstehen zahlreiche Poren, Spalten und Risse, und die auf die Masseneinheit bezogene Oberfläche nimmt erheblich zu. Bei der Aktivierung wird also ein gezielter Abbrand der Kohle vorgenommen. Da bei der Aktivierung Kohlenstoff abgebaut wird, tritt
5 bei diesem Vorgang ein zum Teil erheblicher Substanzverlust ein, welcher unter optimalen Bedingungen gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Porosität ist und Zunahme der inneren Oberfläche (Porenvolumen) ist. Die Aktivierung erfolgt daher unter selektiven bzw. kontrollierten, oxidierenden Bedingungen. Übliche Aktivierungsgase sind im allgemeinen Sauerstoff,
10 insbesondere in Form von Luft, Wasserdampf und/oder Kohlendioxid sowie Gemische dieser Aktivierungsgase. Da bei Sauerstoff die Gefahr besteht, daß die Einwirkung nicht nur selektiv, sondern an der Gesamtoberfläche erfolgt – wodurch die Kohle mehr oder weniger stark abbrennt –, gibt man Wasserdampf und Kohlendioxid den Vorzug. Ganz besonders bevorzugt ist Wasserdampf, gegebenenfalls in Mischung mit einem Inertgas (z. B. Stickstoff). Um
15 eine technisch ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen, wird die Aktivierung im allgemeinen bei Temperaturen von etwa 800 °C bis etwa 1.000 °C durchgeführt.

Erfindungsgemäß kann die Aktivierung insbesondere mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Stickstoff, insbesondere bei Temperaturen von etwa 850 °C bis etwa 960 °C, vorzugsweise etwa 910 °C bis etwa 930 °C, durchgeführt werden. Die Verweilzeiten können dabei etwa 2 Stunden bis etwa 5 Stunden, vorzugsweise etwa 2 Stunden bis etwa 3 Stunden, betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise derart durchgeführt werden, daß zunächst die kontinuierlich durchgeführte Vorschwelung in den ersten 80 Minuten bis 120 Minuten bei Temperaturen von bis zu etwa 650 °C, vorzugsweise bei etwa 500 °C, durchgeführt werden kann, wobei hierbei der
30 größte Teil des SO₂ ausgestoßen wird, und anschließend – nach erfolgter Nachschwelung – die Aktivierung bei etwa 850 °C bis etwa 950 °C, insbesondere bei etwa 910 °C bis etwa 930 °C, durchgeführt wird, wobei für die Aktivierung – je nach gewünschter innerer Oberfläche der Aktivkohlekügelchen und Volumen bzw. Füllhöhe des Drehrohrs – etwa 2 Stunden bis etwa
35 5 Stunden benötigt werden und als Aktivierungsgas vorzugsweise Wasser-

dampf in Stickstoff, besonders bevorzugt etwa 25 %. Wasserdampf in Stickstoff, eingesetzt wird.

- 5 Als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäße Herstellung der kugelförmigen Aktivkohle werden organische Polymerkügelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol eingesetzt, die funktionelle chemische Gruppen enthalten, welche bei ihrer thermischen Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, insbesondere saure Gruppen wie Sulfonsäuregruppen.
- 10 Als Ausgangsmaterialien können beispielsweise organische Polymerkügelchen verwendet werden, die ein im wesentlichen aus Polystyrol bestehendes Polymerskelett besitzen, wobei die Polystyrolketten mittels einer Komponente mit mindestens zwei Vinylgruppen pro Molekül, insbesondere Divinylbenzol, stellenweise verbunden bzw. vernetzt sein können und das Polymerskelett funktionelle chemische Gruppen, die bei ihrer thermischen Zersetzung zu
- 15 freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten können. Insbesondere handelt es sich bei dem für die erfindungsgemäße Herstellung der kugelförmigen Aktivkohle verwendeten Ausgangsmaterial um organische Polymerkügelchen auf Basis von mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol, die funktionelle chemische Gruppen, insbesondere saure Gruppen wie Sulfonsäuregruppen, welche bei ihrer thermischen
- 20 Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, enthalten; dabei kann der Divinylbenzolgehalt, bezogen auf die Polymerkügelchen, bis zu etwa 20 Gew.-%, insbesondere bis zu etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 10 Gew.-%, betragen. Anstelle von Divinylbenzol kann zur
- 25 Vernetzung des Polystyrols aber auch eine vergleichbare, zur Vernetzung von Polystyrol geeignete, organische, insbesondere aromatische organische Verbindung mit mindestens zwei vernetzenden Gruppen, insbesondere Vinylgruppen, pro Molekül eingesetzt werden.
- 30 Das polymere Ausgangsmaterial kann beispielsweise in poröser, insbesondere makroporöser, und/oder gelförmiger Form vorliegen. Im Falle von gelförmigen Ausgangsmaterialien werden mikroporöse Polymerteilchen bevorzugt eingesetzt. Bevorzugt werden makroporöse oder mikroporöse gelförmige Ausgangsmaterialien.

Da die Form bzw. Gestalt des polymeren Ausgangsmaterials bei der Schwelung und Pyrolyse im wesentlichen erhalten bleibt – wobei allerdings durch die Schwelung und Aktivierung eine Reduzierung der Teilchengröße bzw. des Teilchendurchmessers eintritt, muß zur Herstellung von Aktivkohle in Kugelform auch von Polymerkügelchen, d. h. Polymeren in Kugelform bzw. annähernd in Kugelform, ausgegangen werden. Im allgemeinen besitzen die erfindungsgemäß eingesetzten Polymerkügelchen Durchmesser von bis zu etwa 2 mm, insbesondere von bis zu etwa 1,5 mm oder weniger.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die bei der Schwelung bzw. Pyrolyse zu Vernetzungen führenden, chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, bereits im Ausgangsmaterial vorhanden. Vorzugsweise beträgt bei dieser Ausführungsform das Gewichtsverhältnis Polymer/funktionelle Gruppen bzw. Polymer/Sulfonsäuregruppen etwa 2 : 1 bis etwa 1 : 1.

Beispiele für polymere Ausgangsmaterialien, bei denen die bei der Schwelung bzw. Pyrolyse zu Vernetzungen führenden, chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, bereits im eigentlichen Ausgangsmaterial vorhanden sind, sind Ionenaustauscherharze, insbesondere stark saure Kationenaustauscherharze, d. h. Kationenaustauscherharze mit Sulfonsäuregruppen. Dabei kann es sich um ungebrauchte oder aber auch gebrauchte Ionenaustauscherharze handeln. Im Falle gebrauchter Kationenaustauscher können diese mit Metallionen verunreinigt sein, die dann im Endprodukt als katalytische Metallimprägnierung vorhanden sind.

Für den Fall, daß von gebrauchten bzw. verbrauchten Ionenaustauschern ausgegangen wird, betrifft die vorliegende Erfindung gleichsam ein Verfahren zur Entsorgung gebrauchter bzw. verbrauchter Ionenaustauscher. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können nämlich die zu entsorgenden, gebrauchten Ionenaustauscher in ein nützliches Produkt – Aktivkohle – umgesetzt werden, welches durch seine Eigenschaft, Umweltgifte zu adsorbieren, zum Umweltschutz beiträgt.

Weitere Beispiele für polymere Ausgangsmaterialien, bei denen die bei der Schwelung bzw. Pyrolyse zu Vernetzungen führenden, chemischen funktionellen

nellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, bereits im eigentlichen Ausgangsmaterial vorhanden sind, sind saure organische Katalysatoren, beispielsweise Katalysatoren für die Bisphenolsynthese oder für die MTBE-Synthese (MTBE = Methyl-tert.-Butylether), vorzugsweise Sulfonsäuregruppen enthaltende organische Katalysatoren. Besonders bevorzugt werden saure organische Katalysatoren der zuvor beschriebenen Art, welche porös und/oder gelförmig sind.

Die Anmelderin hat nämlich überraschenderweise herausgefunden, daß beispielsweise die bei der MTBE- oder Bisphenolsynthese anfallenden, inaktiv gewordenen, sauren organischen Katalysatoren ein gutes Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kugelskohle sind. Das aus dem Reaktor zur Bisphenol- oder zur MTBE-Synthese stammende kugelförmige Katalysatormaterial kann dann – gegebenenfalls nach Wäsche und Trocknung – in erfindungsgemäßer Weise geschwelt und aktiviert werden. Noch anhaftendes Phenol im Fall von Katalysatoren aus der Bisphenolsynthese wird bei der Schwelung bzw. Pyrolyse zerstört oder/und in der Nachverbrennung verbrannt. Die Ausbeuten an Aktivkohlekügelchen sind im Fall der organischen Katalysatoren ähnlich wie bei Kationenaustauschern. Im Gegensatz zu gebrauchten Ionenaustauschern ist aber bei gebrauchten organischen Katalysatoren keine Anreicherung von Kationen in der Kohle zu befürchten. Erfindungsgemäß lassen sich als Ausgangsmaterialien also ohne weiteres die verbrauchten bzw. erschöpften, als Abfall anfallenden, sauren organischen Katalysatoren aus der MTBE-Synthese oder aus der Synthese von Bisphenol aus Phenol und Aceton einsetzen und auf diese Weise elegant entsorgen.

Für den Fall, daß von verbrauchten bzw. inaktiv gewordenen, sauren, polymeren organischen Katalysatoren auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, insbesondere aus der MTBE- oder aus der Bisphenolsynthese, ausgegangen wird, betrifft die vorliegende Erfindung gleichsam ein Verfahren zur Entsorgung verbrauchter bzw. inert gewordener Katalysatoren. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die zu entsorgende Abfälle in ein nützliches Produkt – Aktivkohle – umgesetzt werden, welches durch seine Eigenschaft, Umweltgifte zu adsorbieren, zum Umweltschutz beiträgt.

35

Auch bei dieser ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, gemäß welcher die bei der Schwelung bzw. Pyrolyse zu Vernetzungen führenden chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, bereits im Ausgangsmaterial vorhanden sind, kann – insbesondere zur Erhöhung der Ausbeute an Kugelskohle – eine Menge von 5 bis 25 % SO_3 in Form von Schwefelsäure und/oder Oleum vor und/oder während der Schwelung zu-
gegeben werden. Hierdurch können auch die Zeiten für die Vorschwelung verkürzt werden, beispielsweise auf etwa 30 bis etwa 120 Minuten, insbesondere etwa 30 bis etwa 90 Minuten oder weniger.

10

Es wurde gefunden, daß sich die Ausbeuten an Kugelskohle mit steigendem Säuregehalt des Ausgangsmaterials, insbesondere Ionenaustauscher oder Katalysatoren, erhöhen. Wie zuvor erwähnt, können daher insbesondere Ionenaustauscher bzw. Katalysatoren mit niedrigerem Säuregehalt zur Verbesserung der Ausbeute mit etwas Oleum und/oder Schwefelsäure versetzt werden. Normalerweise genügen beispielsweise etwa 5 bis etwa 25 % gebundenes oder freies SO_3 , bezogen auf Polymeranteil im Ausgangsmaterial.

15

Gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die bei der Schwelung bzw. Pyrolyse zu Vernetzungen führenden, chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, noch nicht im eigentlichen Ausgangsmaterial vorhanden, sondern müssen noch in situ generiert werden. Vorzugsweise geschieht dies, indem die zu Vernetzungen führenden, chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, erst zu Beginn, d. h. vor und/oder während der Vorschwelung eingeführt werden. Dies kann beispielsweise durch Zugabe von SO_3 , insbesondere in Form von Oleum, gegebenenfalls vermischt mit Schwefelsäure, vor und/oder während der Vorschwelung zu dem polymeren organischen Ausgangsmaterial in Kugelform erfolgen. Dabei kann das Gewichtsverhältnis Polymer/Oleum 20 % insbesondere etwa 1 : 1 bzw. das Gewichtsverhältnis Polymer/Oleum 20 %/Schwefelsäure insbesondere etwa 1 : 1 : 0,5 betragen.

20

25

30

Beispiele für solche Ausgangsmaterialien gemäß dieser zweiten Ausführungsform, bei denen die zu Vernetzungen führenden, chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, noch nicht im eigentlichen Ausgangsmaterial vorhanden sind, sondern in situ vor und/oder während der

35

Vorschwelung generiert werden müssen, sind Vorstufen von Ionenaustauschern, also organische Polymerkügelchen ohne funktionelle Gruppen, die vor und/oder während der Schwelung, beispielsweise durch Zugabe von SO_3 in Form von Oleum oder Schwefelsäure, sulfoniert werden müssen.

5

Die Vorstufen für Ionenaustauscher können prinzipiell gelförmig oder makroporös sein. Letztere sind wesentlich teurer, hauptsächlich wegen ihres beträchtlich höheren Divinylbenzolgehalts. Ihre zahlreichen Mesoporen bleiben während der Umsetzung in Aktivkohle voll erhalten, was für manche Anwendungen sinnvoll ist. Die Geltypen führen hingegen zu ausgesprochen mikroporösen Kohlen: Das Porenvolumen kann bis zu 90 bis 95 % als Mikroporen vorliegen. Die Geltypen enthalten oft etwa 2 bis etwa 8 % Divinylbenzol. Aber auch nur schwach vernetzte Typen mit geringerem Gehalt an Divinylbenzol (circa 2 bis 4 % Divinylbenzol) überstehen die starke Quellung in der Säure, platzen also nicht bzw. zerbrechen nicht zu Halbkugeln. Es hat sich gezeigt, daß auch Typen mit sehr niedrigem Divinylbenzolgehalt erfindungsgemäß gut geeignet sind. Viel wichtiger ist die Sulfonierung, die so vollständig wie möglich sein muß, denn bei der Zersetzung der Sulfonsäuregruppen entstehen jene freien Radikale, die zu den für die Ausbeute verantwortlichen Vernetzungen führen.

20

Während ausgehend von Kationenaustauschern sowohl makroporöse als auch Geltypen eingesetzt werden können und die Wahl eher eine Frage der Wirtschaftlichkeit ist, werden allerdings Geltypen bevorzugt, wenn Vorstufen von Ionenaustauschern (= reine Polymere) eingesetzt werden. Der Grund ist folgender: Die makroporösen Vorstufen nehmen in ihren großen Poren – ähnlich einem Löschblatt – sehr viel Säure bzw. Oleum auf, so daß die Mischung aus Polymer und Säure trocken bzw. sandig ist und eine gleichmäßige Verteilung der Säure kaum erreicht wird. Abgesehen davon, führt jedoch das Schwelen und Aktivieren von Kationenaustauschern zu vergleichbaren Produkten, als wenn von Vorstufen und Säure ausgegangen wird.

25

30

Die Teilchengröße der erhaltenen Kugeln hängt von der Größe der Kügelchen im Ausgangsmaterial ab. Handelsübliche Ausgangsprodukte führen im allgemeinen zu Aktivkohlekügelchen von etwa 0,2 mm bis etwa 1,0 mm Durchmesser, insbesondere etwa 0,3 mm bis etwa 0,8 mm Durchmesser.

35

Beispielsweise kann das erfindungsgemäße Verfahren typischerweise wie folgt durchgeführt werden:

5 Geeignetes, Sulfonsäuregruppen enthaltendes, kugelförmiges polymeres Ausgangsmaterial auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, z. B. Kationenaustauscher oder organische saure Katalysatoren, werden in ein kontinuierlich arbeitendes Drehrohr mit einem Temperaturgradienten von etwa 100 °C bis etwa 850 °C, vorzugsweise etwa 100 °C bis etwa 650 °C, eingebracht und vorgeschwelt. Dabei kann die Verweilzeit beispielsweise circa 1 bis 2 Stunden
10 betragen. Es sollte eine Endtemperatur von zumindest etwa 550 °C erreicht werden.

Arbeitet man beispielsweise mit Vorstufen von Ionenaustauschern, also Polymerkügelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol ohne funktionelle
15 Gruppen, so kann am Anfang des Drehrohrs – z. B. bei etwa 100 °C – z. B. Schwefelsäure und/oder Oleum eingedüst werden; durch die Drehbewegung wird eine gute Durchmischung erreicht, die vorzugsweise abgeschlossen sein sollte, bevor Temperaturen von etwa 200 °C erreicht werden, was bei geeigneten Einbauten problemlos ist. Sehr gute Erfahrungen wurden beispielsweise
20 mit 1 Teil Polymerkügelchen (Ionenaustauschervorstufen) plus 1 Teil Oleum 20 % plus 1/2 Teil Schwefelsäure 98 % gemacht, wobei hierbei der Überschuß an flüssiger Phase zu einer besonders guten Durchmischung führt.

Das heiße, vorgeschwelte Material kann dann in einem Behälter, der vorzugsweise wärmeisoliert sein sollte, gesammelt werden, bis eine Charge für
25 das diskontinuierlich arbeitende Drehrohr beisammen ist.

Anschließend kann das vorzugsweise noch heiße, vorgeschwelte rieselfähige Material in einem diskontinuierlich arbeitenden Drehrohr fertigpyrolisiert
30 (nachgeschwelt) und in der dem Fachmann bekannten Weise aktiviert werden. Wegen der vergleichsweise viel Zeit benötigenden Aktivierung ist ein kontinuierlich arbeitendes Drehrohr für diesen Verfahrensschritt nicht praktikabel, weil es extrem lang sein müßte. Je nach Aktivierungsgrad wurden Ausbeuten an Kugelnkohle von 50 bis 75 %, bezogen auf polymeres Ausgangsmaterial, erzielt.
35

Wie zuvor erwähnt, läßt sich die Aktivierung erleichtern, wenn man bei der Nachschwelung, insbesondere im Bereich von etwa 500 °C bis etwa 650 °C, dem Inertgas eine kleine Menge Sauerstoff, insbesondere in Form von Luft (z. B. etwa 1 bis 5 %), zugibt. Dies führt zu einer Oxidation des carbonisierten Polymerskeletts, die durch Abspalten des Sauerstoffs ab etwa 700 °C bis etwa 750 °C als CO zu einer Anfangsporosität führt, welche die Aktivierung im Inneren der Masse fördert. Die Aktivierung kann beispielsweise mit Luft, CO₂ und/oder H₂O (Wasserdampf), vorzugsweise mit Wasserdampf, gegebenenfalls in Mischung bzw. Verdünnung mit einem Inertgas (z. B. Stickstoff), durchgeführt werden. Gute Resultate wurden beispielsweise mit einem Verhältnis Wasserdampf/Inertgas von etwa 1 : 3 erzielt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann also beispielhaft so durchgeführt werden, daß man das Ausgangsmaterial bei Temperaturen von bis zu maximal etwa 850 °C, vorzugsweise von bis zu maximal etwa 650 °C, kontinuierlich vorschwelt, dann gegebenenfalls das vorgeschwelte Material in einem Behälter sammelt und schließlich diskontinuierlich nachschwelt und bei Temperaturen von etwa 850 °C bis etwa 950 °C, insbesondere etwa 910 °C bis etwa 930 °C, unter an sich bekannten Bedingungen, vorzugsweise mit Wasserdampf (gegebenenfalls in Mischung bzw. Verdünnung mit einem Inertgas, wie z. B. Stickstoff), aktiviert, wobei bei der Vor- und/oder Nachschwelung, insbesondere bei Temperaturen ab etwa 500 °C, dem Inertgas gegebenenfalls eine kleine Menge Sauerstoff, insbesondere in Form von Luft (z. B. etwa 1 bis 5 %), zugegeben werden kann.

Während die aus dem Stand der bekannten Verfahren, bei denen sowohl Schwelung und als auch Aktivierung batchweise bzw. diskontinuierlich durchgeführt werden, stoßweise sehr große Mengen an korrosivem SO₂ anfallen – was zu Problemen bei der Entsorgung bzw. Handhabung führt –, wird dagegen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei der kontinuierlichen Vorschwelung das SO₂ kontinuierlich freigesetzt, was die Entsorgung bzw. Handhabung enorm erleichtert. Denn – mit Ausnahme des Verfahrens, bei welchem von Steinkohlenteerpech ausgegangen wird – haben die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren gemeinsam, daß pro kg Endprodukt sehr große Mengen SO₂, nämlich circa 1 kg, freigesetzt werden, wobei die Freisetzung von SO₂ hauptsächlich zwischen etwa 300 °C und etwa 450 °C, d. h. in SO₂-

Spitzen, stattfindet, was die Entsorgung enorm erschwert: Die SO₂-Wäscher müssen bei den Verfahren des Standes der Technik an die SO₂-Spitzen angepaßt sein, so daß sie für die restliche Dauer des Verfahrens vollkommen überdimensioniert sind und eine Rückgewinnung von SO₂ sehr schwierig ist.

5

Es bestand deshalb das dringende Bedürfnis, die Entsorgung des bei der Aktivkohleherstellung, insbesondere bei der Pyrolyse bzw. Schwelung auftretenden SO₂ wesentlich zu erleichtern. Die erfindungsgemäße Lösung besteht darin, daß die Vorschwelung, die bei etwa 600 °C praktisch beendet ist, kontinuierlich durchgeführt wird, so daß ein gleichmäßiger Ausstoß von SO₂ (und einigen flüchtigen Kohlenwasserstoffen) erfolgt, während die Aktivierung diskontinuierlich durchgeführt wird.

10

15

Die Vorteile der Trennung der sauren Phase (Vorschwelung) von der Hochtemperaturphase (Aktivierung) sind mehrere:

20

25

30

35

1. Das kontinuierlich arbeitende Drehrohr für die Vorschwelung kann aus besonders säurefesten Stahlsorten, die für hohe Temperaturen weniger geeignet sind, hergestellt werden, während dagegen das diskontinuierlich arbeitende Drehrohr (Nachschwelung und Aktivierung) aus besonders für hohe Temperaturen geeignetem Stahl hergestellt werden kann. Mit anderen Worten ermöglicht die Trennung der vergleichsweise schnellen, korrosiven Stufe mit Freisetzung von viel SO₂ (Vorschwelung) von der vergleichsweise langsamen Aktivierung eine optimale Anpassung der apparativen Gegebenheiten: Da beispielsweise die Vorschwelung in Gegenwart von Säure nur etwa 60 bis etwa 120 Minuten benötigen kann, die Aktivierung hingegen mehrere Stunden, kann das Drehrohr für die Vorschwelung kleiner dimensioniert sein als das Drehrohr für die Nachschwelung/Aktivierung (Die lange Verweilzeit im großen Drehrohr für die Aktivierung ist auch der Grund dafür, daß es nicht als kontinuierlich arbeitend ausgeführt wird, weil die nötige Länge enorm wäre.).
2. Die Wäscher (Waschvorrichtungen) für SO₂ können viel kleiner als bei den Verfahren des Standes der Technik dimensioniert sein, da keine SO₂-Spitzen mehr zu bewältigen sind, sondern der SO₂-Ausstoß kontinuierlich und gleichmäßig erfolgt.

3. Der regelmäßige, kontinuierliche Ausstoß von SO_2 bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erlaubt eine Rückgewinnung, insbesondere verbunden mit einer katalytischen Oxidation zu SO_3 und gegebenenfalls weiteren Umsetzung zu Schwefelsäure bzw. Oleum, welche wesentlich günstiger als Sulfitlauge zu entsorgen sind oder aber auch wieder in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt bzw. rezykliert werden können, insbesondere wenn beispielsweise Vorstufen von Ionenaustauschern als Ausgangsmaterial eingesetzt werden.
4. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet die Möglichkeit, Abfallprodukte wie gebrauchte Ionenaustauscher und verbrauchte Katalysatoren zu entsorgen und in nützliche Produkte – Aktivkohlekügelchen – umzuwandeln. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man in guten Ausbeuten äußerst nützliche, hochwertige, abriebfeste Aktivkohlekügelchen auch aus zu entsorgenden Abfallstoffen, die sonst anderweitig entsorgt, insbesondere verbrannt oder gelagert werden müßten. Hierin ist - gerade in Zeiten wachsenden Umweltbewußtseins - ein Vorteil der vorliegenden Erfindung zu sehen. Somit ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung gleichermaßen ein Verfahren zur Entsorgung und Wiederaufbereitung von Abfallstoffen.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten bzw. herstellbaren Produkte, d. h. Aktivkohle in Kugelform.
- Wie zuvor erwähnt, hängt die Teilchengröße der erhaltenen Kugelnkohle vom Ausgangsmaterial ab. Handelsübliche Ausgangsprodukte führen im allgemeinen zu Aktivkohlekügelchen von etwa 0,2 mm bis etwa 1,0 mm Durchmesser, insbesondere etwa 0,3 mm bis etwa 0,8 mm Durchmesser, mit Mittelwerten um etwa 0,4 mm bis etwa 0,5 mm. Während der Schwelung und Aktivierung bleibt die Kugelform der Ausgangsmaterialien erhalten. D. h. durch die Form der Ausgangsmaterialien läßt sich gezielt die Teilchengröße des Endproduktes steuern und bestimmen, was einen weiteren Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt.
- Der Durchmesser der auf diese Weise hergestellten Aktivkohlekügelchen ist um circa 0,1 mm kleiner als jene der Polymerkügelchen, so daß bei entspre-

chender Auswahl des Ausgangsmaterials der Durchmesser der Kugelskohle beeinflusst werden kann. Für die meisten Anwendungen sind Kugeldurchmesser von etwa 0,2 mm bis etwa 1,0 mm, insbesondere etwa 0,3 mm bis etwa 0,8 mm, mit Mittelwerten von etwa 0,4 mm bis etwa 0,6 mm, besonders geeignet.

Durch die Aktivierung lassen sich innere Oberflächen von etwa 800 m²/g bis etwa 1.500 m²/g erzielen, bevorzugt werden etwa 900 m²/g bis etwa 1.200 m²/g. Der Berstdruck für ein einzelnes Aktivkohlekügelchen beträgt im allgemeinen circa 5 Newton bis circa 20 Newton. Das Rüttelgewicht liegt bei etwa 400 g/l bis etwa 800 g/l, vorzugsweise bei etwa 500 g/l bis etwa 750 g/l.

Die erfindungsgemäß erhaltene Kugelskohle ist sehr abriebfest – der Abrieb ist bis zu 100mal geringer als der einer guten Kornkohle –, rieselfähig, staubfrei und sehr druckfest. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind gleichermaßen Aktivkohlekügelchen hoher Festigkeit, insbesondere Abriebfestigkeit, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können.

Eine wichtige Rolle für die Aktivität der Kugelskohle spielen die Poren der Aktivkohle, insbesondere die Mikroporen mit einem Durchmesser bis zu etwa 20 Å, da diese in der Größenordnung der meisten zu adsorbierenden Moleküle liegt. Auf die Mikroporen ist im allgemeinen auch der Hauptanteil der inneren Oberfläche der Aktivkohle zurückzuführen. Daneben sind auch die sogenannten Mesoporen – bisweilen auch als Übergangs- oder Zuleitungsporen bezeichnet – mit Durchmessern von etwa 20 bis etwa 500 Å von Bedeutung. Weiterhin gibt es auch noch einen Anteil an noch größeren Makroporen. Durch die Auswahl der Rohstoffe und die Verfahrensführung bei der Aktivierung lassen sich die Eigenschaften der Endprodukte gezielt steuern. Gewünscht ist ein hoher Anteil an Mikroporen.

Dem Fachmann ist bekannt, daß Porenvolumen, Porendurchmesser und Porenverteilung je nach Aktivierungsgrad variieren und das Porensystem und die Porenstruktur, insbesondere der Porendurchmesser, sowie die Oberflächenstruktur des Endproduktes durch Temperatur und Aktivierung gezielt beeinflusst werden können, so daß diesbezüglich auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen werden kann.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aktivkohlekügelchen zeigen gute bis ausgezeichnete Adsorptionseigenschaften.

5 Des weiteren besteht die Möglichkeit, die Adsorptionseigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Aktivkohlekügelchen durch Imprägnierung mit Katalysatoren (Enzyme, Metalle wie z. B. Kupfer, Silber, Platin, Chrom, Zink, Quecksilber, Palladium, Cadmium, Eisen etc. sowie Verbindungen dieser Metalle) zu beeinflussen bzw. zu modifizieren. Das gemäß dem erfindungsgemäßen Herstellungsprozeß erhaltene Aktivkohleprodukt kann also eine
10 katalytisch wirksame Komponente, vorzugsweise eine Verbindung eines katalytisch aktiven Metalls, umfassen. Die Imprägnierung von Aktivkohle mit Katalysatoren ist dem Fachmann an sich geläufig, so daß diesbezüglich auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen werden kann.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aktivkohlekügelchen können für die unterschiedlichsten Anwendungen eingesetzt werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aktivkohlekügelchen können beispielsweise Verwendung finden zur Herstellung von Adsorptionsmaterialien wie Adsorptions(flächen)filtern, Filtermatten, Geruchsfiltern, Flächenfiltern für Schutzanzüge insbesondere für den zivilen und/oder
20 militärischen Bereich, Filtern für die Raumlufreinigung, Gasmaskenfiltern und adsorptionsfähigen Trägerstrukturen oder aber für Schutzmaterialien, insbesondere Schutzanzüge gegen chemische Gifte wie Kampfstoffe, oder für Filter, insbesondere Filter zur Entfernung von Schad-, Gift- und/oder Geruchsstoffen aus Luft- bzw. Gasströmen.
25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch die erfindungsgemäß hergestellten Aktivkohlekügelchen enthaltende Adsorptionsmaterialien, insbesondere Filter aller Art wie Adsorptions(flächen)filter, Filtermatten, Geruchsfilter, Flächenfilter für Schutzanzüge insbesondere für den zivilen
30 und/oder militärischen Bereich wie Schutzanzüge gegen chemische Gifte wie Kampfstoffe, Filter für die Raumlufreinigung sowie hieraus hergestellte Schutzanzüge, Gasmaskenfilter, Filter zur Entfernung von Schad-, Gift- und/oder Geruchsstoffen aus Luft- bzw. Gasströmen und adsorptionsfähige Trägerstrukturen.
35

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht, welche die vorliegende Erfindung aber keinesfalls beschränken sollen.

- 5 Dem Fachmann werden beim Lesen der Beschreibung und der Beispiele zahlreiche weitere Ausgestaltungen, Variationen oder Abwandlungen der vorliegenden Erfindung denkbar erscheinen, ohne daß er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verläßt.

10 AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Beispiel 1:

15 1000 g eines gelförmigen, kugelförmigen, porösen Polymers auf Basis von Styrol und 4 % Divinylbenzol wurden mit 750g Oleum 20 % benetzt. Die Säure wurde in wenigen Minuten aufgenommen, so daß ein noch einigermaßen rieselfähiges Produkt resultierte. Dieses wurde anschließend kontinuierlich einem kontinuierlich arbeitenden Drehrohr mit Temperaturgradienten zugeführt und während 30 Minuten (Gesamtverweilzeit) vorgeschwelt. Nach-
20 dem die Säure im wesentlichen als SO_2 und H_2O eliminiert worden war, wurden insgesamt 940 g glänzende, schwarze Kügelchen erhalten. Diese wurden dann – nach kurzzeitiger Lagerung in einem thermisch isolierten Behälter – im noch heißen Zustand in einer Charge einem diskontinuierlich arbeitenden Drehrohr zugeführt und dort nachgeschwelt und bei 925°C mit Wasserdampf/Stickstoff im Verhältnis von 1 : 3 während drei Stunden aktiviert.
25

Es resultierten 645 g Kugelkohle (Jodzahl 950) mit einem mittleren Durchmesser von 0,45 mm, einem Berstdruck pro Kügelchen ≥ 1000 g, einem Rüttelgewicht 660 g/l und einem Aschegehalt $\leq 0,1$ %. Die Kugelkohle hatte
30 ein Porenvolumen von circa 0,5 ml/g, das zumindest zu 90 % aus Mikroporen bestand.

Beispiel 2:

35 In einem Becherglas wurden 1000 g der Vorstufe von DOWEX HCR-S – Vorstufe eines Kationenaustauscherharzes – mit 750 g Schwefelsäure und 250 g Oleum mit 20 % SO_3 angerührt. Innerhalb von wenigen Minuten wurde

die Schwefelsäure vollständig unter Quellung der Polymerkügelchen aufgesaugt.

5 Dieses Material wurde in einem kontinuierlich arbeitenden Drehrohr mit Temperaturgradienten vorgeschwelt. Das Drehrohr bestand aus einem Quarzrohr (\varnothing 40 mm, Länge 800 mm), welches auf 650 °C aufgeheizt und mit etwas Stickstoff gespült wurde. Ein zu einer Spirale gedrehter Stahldraht im Innern des Rohrs sorgte für die Fortbewegung des Inhalts. Das Drehrohr wurde kontinuierlich am nicht beheizten Ende mit dem Gemisch aus Vorstufen und Schwefelsäure gefüllt und die Drehzahl auf 50 geregelt, so daß in der heißen Zone eine Verweilzeit von 20 Minuten erzielt wurde. Das andere Ende des Rohrs wurde mit einem Blechbehälter mit kreisrunder Öffnung lose abgeschlossen, in dem vorgeschwelte Material gesammelt wurde. Es resultierten insgesamt 820 g schwarzer, trockner und rieselfähiger Kügelchen. Es wurden 10 insgesamt rund 500 g SO₂ und einige kohlenstoffhaltige, nicht identifizierte Produkte abgespalten. Ein teeriges Kondensat wurde nicht beobachtet. 15

Das vorgeschwelte Material wurde dann in einem diskontinuierlich arbeitenden Drehrohr der Firma PLEQ weiterverarbeitet, d. h. nachgeschwelt und 20 aktiviert. Innerhalb von 45 Minuten wurden 500 °C erreicht. Bei dieser Temperatur wurden dem Spülgas (Stickstoff) 5 % Luft zugegeben und in den folgenden 45 Minuten bis auf 650 °C aufgeheizt. Sodann wurden dem Spülgas 25 % Wasserdampf zugegeben und die Temperatur in 30 Minuten auf 900 °C gebracht. Die Endtemperatur wurde 90 Minuten lang gehalten. Nach Abkühlung unter Stickstoff auf 400 °C wurde das Drehrohr entleert. Es resultierten 25 490 g einer vorzüglichen Kugelnkohle mit einer inneren Oberfläche (BET) von 1200 m²/g und einem mittleren Durchmesser von 0,46 mm.

30 Beispiel 3:

Das Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch wurden den 1000 g Vorstufen 1000 g Oleum 20 % und 500 g Schwefelsäure zugefügt. Es wurde eine sehr fließfähige Mischung erhalten. Die Verweilzeit im kontinuierlich arbeitenden Drehrohr wurde auf 90 Minuten erhöht. Es resultierten 1090 g schwarzer, trockener und rieselfähiger Kügelchen, die bis zu einer BET-Oberfläche von 950 m²/g 35 aktiviert wurden. Die Ausbeute betrug 790 g.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Aktivkohle durch Schwelung und Aktivierung von Polymerkügelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, die chemische Gruppen, welche bei ihrer thermischen Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten,
5
dadurch gekennzeichnet,
10
daß die Polymerkügelchen zunächst kontinuierlich vorgeschwelt und anschließend diskontinuierlich nachgeschwelt und aktiviert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu Vernetzungen führenden chemischen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, bereits im Ausgangsmaterial vorhanden sind und/oder das Gewichtsverhältnis Polymer/Sulfonsäuregruppen etwa 2 : 1 bis etwa 1 : 1 beträgt.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial Ionenaustauscher, insbesondere stark saure Kationenaustauscher, und/oder saure organische Katalysatoren, wie Katalysatoren für die Bisphenolsynthese oder für die MTBE-Synthese, sind.
20
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß den Ionenaustauschern, insbesondere Kationenaustauschern, und/oder den sauren organischen Katalysatoren eine Menge von etwa 5 bis etwa 25 % SO₃, vorzugsweise in Form von Schwefelsäure und/oder Oleum, vor und/oder während der Schwelung zugegeben wird.
25
30
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonsäuregruppen erst vor und/oder während der Schwelung eingeführt werden, insbesondere durch Zugabe von SO₃, vorzugsweise in Form von Oleum, gegebenenfalls vermischt mit Schwefelsäure.
35

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Polymer/Oleum 20 % etwa 1 : 1 beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Polymer/Oleum 20 %/Schwefelsäure etwa 1 : 1 : 0,5 beträgt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkügelchen porös, insbesondere makroporös, und/oder gelförmig sind.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorschwelung in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktionsgefäß, insbesondere Drehrohr, mit einem Temperaturgradienten von etwa 100 °C bis etwa 850 °C, vorzugsweise etwa 100 °C bis etwa 650 °C, und vorzugsweise bei einer Gesamtverweilzeit von etwa 1 bis etwa 4 Stunden, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3 Stunden, ganz besonders bevorzugt etwa 60 bis etwa 90 Minuten, durchgeführt wird, insbesondere wobei das geschwelte Material eine Temperatur von etwa 400 °C bis etwa 800 °C, vorzugsweise etwa 550 °C bis etwa 600 °C, erreichen sollte.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das kontinuierlich vorgeschwelte Material in einem vorzugsweise thermisch isolierten Behälter gesammelt wird und bei Erreichen der Füllmenge in ein diskontinuierlich arbeitendes Reaktionsgefäß, insbesondere Drehrohr, zur weiteren Pyrolyse (Nachschwelung) und anschließenden Aktivierung eingebracht wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Stickstoff und insbesondere bei Temperaturen von etwa 850 °C bis etwa 960 °C, vorzugsweise etwa 910 °C bis etwa 930 °C, insbesondere bei Verweilzeiten von etwa 2 bis etwa 5 Stunden, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3 Stunden, durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das insbesondere während der Vorschwe-
lung kontinuierlich ausgetriebene SO_2 regeneriert, insbesondere über
eine katalytische Oxidation zu SO_3 und weiter zu Schwefelsäure
und/oder Oleum umgesetzt wird.
13. Aktivkohlekügelchen, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem
oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, insbesondere mit einer inneren
Oberfläche von etwa $800 \text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $1.500 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise etwa
 $900 \text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $1.200 \text{ m}^2/\text{g}$, und/oder mit einem Durchmesser von
etwa $0,2 \text{ mm}$ bis etwa $1,0 \text{ mm}$, vorzugsweise etwa $0,3 \text{ mm}$ mit etwa
 $0,8 \text{ mm}$, mit Mittelwerten von etwa $0,4 \text{ mm}$ bis etwa $0,6 \text{ mm}$ und/oder
mit einem Berstdruck von etwa 5 Newton bis etwa 20 Newton pro Kü-
gelchen und/oder mit einem Rüttelgewicht von etwa 400 bis etwa
 800 g/l , vorzugsweise von etwa 500 bis etwa 750 g/l .
14. Verwendung von kugelförmiger Aktivkohle, herstellbar gemäß dem Ver-
fahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, zur Herstel-
lung von Adsorptionsmaterialien wie Adsorptions(flächen)filtern, Fil-
termatten, Geruchsfiltern, Flächenfiltern für Schutzanzüge insbesondere
für den zivilen und/oder militärischen Bereich, Filtern für die Raumluft-
reinigung, Gasmaskenfiltern und adsorptionsfähigen Trägerstrukturen.
15. Verwendung von kugelförmiger Aktivkohle, herstellbar gemäß dem Ver-
fahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, für Schutz-
materialien, insbesondere Schutzanzüge gegen chemische Gifte wie
Kampfstoffe, oder für Filter, insbesondere Filter zur Entfernung von
Schad-, Gift- und/oder Geruchsstoffen aus Luft- bzw. Gasströmen.
16. Adsorptionsmaterialien, insbesondere Filter aller Art wie Adsorpti-
ons(flächen)filter, Geruchsfilter, Flächenfilter für Schutzanzüge insbe-
sondere für den zivilen und/oder militärischen Bereich wie Schutzanzüge
gegen chemische Gifte wie Kampfstoffe, Filter für die Raumluft-
reinigung sowie hieraus hergestellte Schutzanzüge, Gasmaskenfilter,
Filter zur Entfernung von Schad-, Gift- und/oder Geruchsstoffen aus
Luft- bzw. Gasströmen, Filtermatten und adsorptionsfähigen Träger-

strukturen, enthaltend kugelförmige Aktivkohle, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat
location No
PCT/EP 01/04615A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B31/08 C01B31/10 B01J20/20 A62D9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 198 60 661 A (RUITER ERNEST DE) 6 July 2000 (2000-07-06) claims 1-13 example 1	13
P, A	---	1, 3, 11
X	WO 96 21616 A (BLUECHER HASSO VON ; RUITER ERNEST DE (DE)) 18 July 1996 (1996-07-18) the whole document	13
A	& DE 196 00 237 A 18 July 1996 (1996-07-18) cited in the application ---	1-5, 8-11
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2001

Date of mailing of the international search report

12/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat
PCT/EP 01/04615

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 01 02295 A (KEIBEL THORSTEN ;KOLINKE MARLEN (DE); MUELLER DIRK (DE); HESCHEL W) 11 January 2001 (2001-01-11) the whole document	13
P,A	-----	1-5,8-11
X	EP 0 814 056 A (BLUECHER GMBH) 29 December 1997 (1997-12-29) the whole document	13
A	& DE 196 25 069 A 2 January 1998 (1998-01-02) cited in the application	1-11
X	WO 99 28234 A (MUELLER DIRK ;HESCHEL WOLFGANG (DE); SANDLER HELMUT HELSA WERKE (D) 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-38	13
A	-----	1-5, 8-11,14, 16
A	EP 0 326 271 A (ROHM & HAAS) 2 August 1989 (1989-08-02) claims 1-13 page 3, line 12 - line 20 page 3, line 50 -page 4, line 53 page 5, line 9 - line 16 examples 14,15	1,9-11, 13-16
A	-----	1,9,13
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 1995-074005 XP002178951 & SU 1 836 138 A (STRELKO V V), 23 August 1993 (1993-08-23) abstract	
A	-----	
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OKIDO, SADA O ET AL: "Carbonization of synthetic resin" retrieved from STN Database accession no. 107:239318 CA XP002178950 abstract & JP 62 197308 A (JAPAN ORGANO CO., LTD., JAPAN;KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 1 September 1987 (1987-09-01)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatic pplication No

PCT/EP 01/04615

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19860661	A	06-07-2000	DE 19860661 A1	06-07-2000
WO 9621616	A	18-07-1996	WO 9621616 A1	18-07-1996
			DE 19600237 A1	18-07-1996
			EP 0802882 A1	29-10-1997
			JP 11501606 T	09-02-1999
WO 0102295	A	11-01-2001	DE 19930732 A1	18-01-2001
			AU 6979200 A	22-01-2001
			WO 0102295 A2	11-01-2001
EP 0814056	A	29-12-1997	DE 19625069 A1	02-01-1998
			EP 0814056 A1	29-12-1997
			JP 10072208 A	17-03-1998
			US 5977016 A	02-11-1999
WO 9928234	A	10-06-1999	DE 19752593 A1	01-07-1999
			AU 1750699 A	16-06-1999
			WO 9928234 A1	10-06-1999
			DE 59801099 D1	30-08-2001
			EP 1036034 A1	20-09-2000
EP 0326271	A	02-08-1989	US 4839331 A	13-06-1989
			AU 2879489 A	03-08-1989
			CA 1332167 A1	27-09-1994
			CN 1035119 A , B	30-08-1989
			DE 68901464 D1	17-06-1992
			EP 0326271 A1	02-08-1989
			JP 1308817 A	13-12-1989
			JP 2907288 B2	21-06-1999
			NZ 227721 A	27-08-1991
			US 4957897 A	18-09-1990
			US 5104530 A	14-04-1992
			US 5094754 A	10-03-1992
SU 1836138	A	23-08-1993	SU 1836138 A3	23-08-1993
JP 62197308	A	01-09-1987	JP 1857108 C	07-07-1994
			JP 5069768 B	01-10-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat
littenzeichen
PCT/EP 01/04615A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B31/08 C01B31/10 B01J20/20 A62D9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 198 60 661 A (RUITER ERNEST DE) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Ansprüche 1-13 Beispiel 1	13
P,A	---	1,3,11
X	WO 96 21616 A (BLUECHER HASSO VON ;RUITER ERNEST DE (DE)) 18. Juli 1996 (1996-07-18) das ganze Dokument	13
A	& DE 196 00 237 A 18. Juli 1996 (1996-07-18) in der Anmeldung erwähnt --- -/-	1-5,8-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Oktober 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Rigondaud, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatl.enzeichen

PCT/EP 01/04615

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 01 02295 A (KEIBEL THORSTEN ;KOLINKE MARLEN (DE); MUELLER DIRK (DE); HESCHEL W) 11. Januar 2001 (2001-01-11) das ganze Dokument	13
P,A	---	1-5,8-11
X	EP 0 814 056 A (BLUECHER GMBH) 29. Dezember 1997 (1997-12-29) das ganze Dokument	13
A	& DE 196 25 069 A 2. Januar 1998 (1998-01-02) in der Anmeldung erwähnt	1-11
X	WO 99 28234 A (MUELLER DIRK ;HESCHEL WOLFGANG (DE); SANDLER HELMUT HELSA WERKE (D) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1-38	13
A	---	1-5, 8-11,14, 16
A	EP 0 326 271 A (ROHM & HAAS) 2. August 1989 (1989-08-02) Ansprüche 1-13 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 20 Seite 3, Zeile 50 -Seite 4, Zeile 53 Seite 5, Zeile 9 - Zeile 16 Beispiele 14,15	1,9-11, 13-16
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 199510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 1995-074005 XP002178951 & SU 1 836 138 A (STRELKO V V), 23. August 1993 (1993-08-23) Zusammenfassung	1,9,13
A	--- DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OKIDO, SADA O ET AL: "Carbonization of synthetic resin" retrieved from STN Database accession no. 107:239318 CA XP002178950 Zusammenfassung & JP 62 197308 A (JAPAN ORGANO CO., LTD., JAPAN;KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 1. September 1987 (1987-09-01)	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatio anzeichen
PCT/EP 01/04615

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19860661	A	06-07-2000	DE 19860661 A1	06-07-2000
WO 9621616	A	18-07-1996	WO 9621616 A1	18-07-1996
			DE 19600237 A1	18-07-1996
			EP 0802882 A1	29-10-1997
			JP 11501606 T	09-02-1999
WO 0102295	A	11-01-2001	DE 19930732 A1	18-01-2001
			AU 6979200 A	22-01-2001
			WO 0102295 A2	11-01-2001
EP 0814056	A	29-12-1997	DE 19625069 A1	02-01-1998
			EP 0814056 A1	29-12-1997
			JP 10072208 A	17-03-1998
			US 5977016 A	02-11-1999
WO 9928234	A	10-06-1999	DE 19752593 A1	01-07-1999
			AU 1750699 A	16-06-1999
			WO 9928234 A1	10-06-1999
			DE 59801099 D1	30-08-2001
			EP 1036034 A1	20-09-2000
EP 0326271	A	02-08-1989	US 4839331 A	13-06-1989
			AU 2879489 A	03-08-1989
			CA 1332167 A1	27-09-1994
			CN 1035119 A ,B	30-08-1989
			DE 68901464 D1	17-06-1992
			EP 0326271 A1	02-08-1989
			JP 1308817 A	13-12-1989
			JP 2907288 B2	21-06-1999
			NZ 227721 A	27-08-1991
			US 4957897 A	18-09-1990
			US 5104530 A	14-04-1992
			US 5094754 A	10-03-1992
SU 1836138	A	23-08-1993	SU 1836138 A3	23-08-1993
JP 62197308	A	01-09-1987	JP 1857108 C	07-07-1994
			JP 5069768 B	01-10-1993